

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 58-131953

(43) Date of publication of application : 06.08.1983

(51) Int.CI.

C07C109/087
C08G 59/40

(21) Application number : 57-012891

(71) Applicant : AJINOMOTO CO INC

(22) Date of filing : 29.01.1982

(72) Inventor : ITO NOBUO
TAKEUCHI KOJI
ABE MASAHIRO
ISHIGURO TSUNEO

(54) NOVEL HYDRAZIDE AND LATENT CURING AGENT FOR EPOXY RESIN CONTAINING SAID COMPOUND

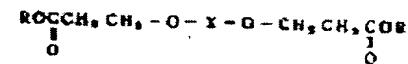
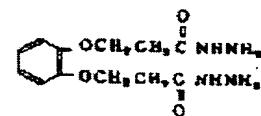
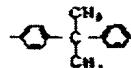
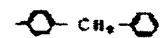
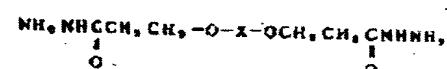
(57) Abstract:

NEW MATERIAL: The hydrazide of formula (X) is a residue obtained by removing two hydroxyl groups from dihydric phenol, group of formula II or formula III.

EXAMPLE: The compound of formula IV.

USE: Latent curing agent for epoxy resin. It cures the epoxy resin rapidly at low temperature, has excellent storage stability and gives a cured product having high transparency and water resistance.

PROCESS: The objective compound can be prepared e.g. by reacting hydrazine hydrate with the 1,2-addition product of formula V obtained from 1 mol of a dihydric phenol of formula HO-X-OH (e.g. catechol, resorcin, hydroquinone, etc.), bisphenol A or bisphenol F and 2 mol of an alkyl acrylate.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58-131953

⑫ Int. Cl.³
 C 07 C 109/087
 C 08 G 59/40

識別記号 庁内整理番号
 7162-4H
 6958-4J

⑬ 公開 昭和58年(1983)8月6日
 発明の数 2
 審査請求 未請求

(全 8 頁)

⑭ 新規なヒドラジド及びその化合物からなるエ
 ポキシ樹脂用潜在性硬化剤

横浜市旭区上白根町806番地40

⑮ 特 願 昭57-12891
 ⑯ 出 願 昭57(1982)1月29日
 ⑰ 発明者 伊藤信男
 神奈川県中郡大磯町生沢264番
 地の5
 ⑱ 発明者 竹内光二

⑲ 発明者 阿部正博
 川崎市幸区鹿島田958番地
 ⑳ 発明者 石黒恒男
 横須賀市汐入町2丁目37番地
 ㉑ 出願人 味の素株式会社
 東京都中央区京橋1丁目5番8
 号

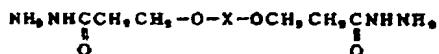
明細書

1 発明の名称

新規ヒドラジド及びその化合物からなるエ
 ポキシ樹脂用潜在性硬化剤

2 特許請求の範囲

(1) 一般式



(但し、Xは二価フェノールから2価の水
 酸基を除いた残基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 又は
 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ を示す)

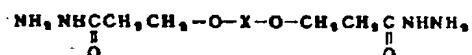
で表わされるヒドラジド。

(2) Xがカテコール、レゾルシソール及びハイ
 ドロキノンから選ばれた二価フェノールから
 選かれた残基であるところの特許請求の範囲
 (3) 项記載のヒドラジド。

(4) Xが $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 基であるところの特許
 請求の範囲(1)项記載のヒドラジド。

(5) Xが $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ 基であるところの特許
 請求の範囲(1)项記載のヒドラジド。

(6) 一般式



(但し、Xは二価フェノールから2価の水
 酸基を除いた残基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-$ 又は
 $-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-$ を示す)

で表わされるヒドラジドからなるエポキシ樹
 脂用潜在性硬化剤。

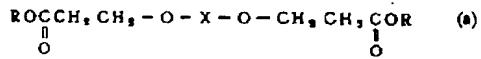
3 発明の詳細な説明

本発明は新規ヒドラジド及びその化合物から
 なるエポキシ樹脂用潜在性硬化剤に関する。

エポキシ樹脂は酸無水物硬化剤あるいはアミ
 ン系硬化剤等を用いて硬化させることにより、
 機械的、電気的および化学的性質の優れた硬化
 物を与えるため電気绝缘材料、各種成形品、接
 着剤あるいは塗料などとして極めて広範囲に亘
 つて実用されている。ところがアミン化合物を

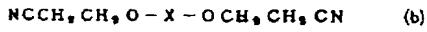
配合したエポキシ樹脂組成物は貯蔵安定性に乏しく、また酸無水物硬化剤を配合したエポキシ樹脂組成物は常温では比較的安定であるが、その反面、硬化に難してかなり高温、長時間の加熱を必要とする欠点がある。そのため、通常は第3アミン、第4アンモニウム化合物あるいは有機金属触媒などの硬化促進剤を併用して硬化時間を短縮することが広く行われている。しかしながら硬化促進剤を添加すると硬化性は向上するが、貯蔵安定性が著しく損なわれるという欠点が生じてしまう。そこで比較的低温では安定で、ゲル化せず加熱時には速やかに硬化するいわゆる潜在性硬化剤が強く求められている。特に塗料分野では硬化特性と同時に色合せなどの問題から硬化物が無色かつ透明性を与える硬化剤が求められている。ところで潜在性硬化剤としてこれまでいくつか提案されており、その代表的化合物としてはジシアジアミド、二塩基酸ヒドラジド、三フッ化ホウ素ーアミンアダクト、グアミン類、メラミン等が挙げられる。しかし、ジシアジアミド、二塩基酸ヒド

前記と同意義)で表わされる二価フェノール(例えばカテコール、レゾルシン、ハイドノキノン等)或いはビスフェノールA又はビスフェノールP(以下、これらを一括して二価フェノール類といふ)1モルとアクリル酸アルキルエステル2モルから構成される二価フェノール類のアクリル酸エステルジ付加物(a)に抱水ヒドラジンを作用せしめることによつて容易に得ることができる。



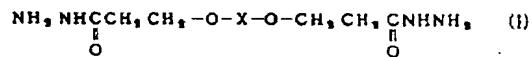
(但し、Xは前記と同意義、Rはアルキル基を示す)

尚、二価フェノール類のアクリル酸エステルジ付加物(a)は二価フェノール類のアクリル酸エステルによる直接付加反応の代りに、先ず二価フェノール類1モルをアクリロニトリル2モルとの付加物(b)を調製し、次いで該付加物の有するニトリル基のアルコーリシス反応による二段方法によつても製造取得することができる。



ラジド、グアミン類は貯蔵安定性に優れているが、160℃以上の高温、長時間硬化を必要とする欠点があり、又、三フッ化ホウ素ーアミンアダクトは吸湿性が大きく、硬化物の諸特性にも悪影響を与える、現在まで潜在性硬化剤として、低温、速硬化で且つ貯蔵安定性に優れた化合物は殆んど知られていない。

本発明者は、低温、速硬化性を有し、且つ貯蔵安定性、硬化物の透明性および耐水性に優れた潜在性硬化剤を開発すべく、観察検討した結果、下記一般式(I)で表わされるヒドラジドが本目的に合致した優れた潜在性硬化剤であることを見出し、本発明を完成した。



(但し、Xは二価フェノールから2個の水酸基を除いた残基、 $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{O}-$ 又は $-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)-\text{O}-$ を示す)

上記一般式(I)表示のヒドラジドは文献未載の新規物質で、例えば一般式 $\text{OH}-\text{X}-\text{OH}$ (但し、Xは

二価フェノール類とアクリル酸エステルとのジ付加物(a)の調製は、水酸化カリウム等の塩基性触媒の存在下、無水塩又はメタノール、エタノール等の溶媒中で二価フェノール類と該フェノール類に対して2倍モル以上のアクリル酸エステルとを数時間加熱還流することにより行なわれる。

又、二価フェノール類とアクリロニトリルからは二価フェノール類とアクリル酸エステルの付加反応と同様に塩基性触媒の存在下、該二価フェノール類1モルに対して2倍モル以上のアクリロニトリルとを15~20時間加熱還流するか、あるいは130~140℃の加圧下で数時間加熱還流することにより二価フェノール類のアクリロニトリルジ付加物(b)を得、該付加物1モルに対し、5%含水アルコールと酸の混合液をアルコールおよび酸が各々2倍モル以上になるように加え、数時間加熱還流を行うことによつて同様に二価フェノール類のアクリル酸エステルジ付加物(a)が得られる。

二価フェノール類に付加させるべきアクリル酸

エステルは特に限定されないが、通常アルキルエステルが使用され、特にメチルエステルが実用的である。

又、二価フェノール類のアクリロニトリルジ付加物(b)から二価フェノール類のアクリル酸エステルジ付加物(a)の調製に使用されるアルコールも限定されないが、メタノール、エタノールが実用的である。

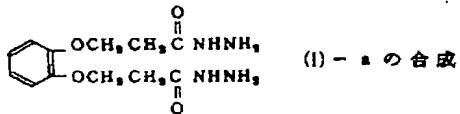
共存される塩基性触媒は水酸化カリウム、ナトリウムメチラート、トリトントBなどが挙げられ、その使用量は二価フェノール類に基づいて約1～2重量%あればよい。付加反応は必要に応じてハイドロキサン等の重合抑制剤の存在下にて行なわれる。

このようにして得られた二価フェノール類のアクリル酸エステルジ付加物(a)と該付加物に対して2倍モル以上の抱水ヒドラジンとをメタノール、エタノール等の溶媒中で数時間室温で攪拌するか、必要に応じて加熱還流させた後、過剰の抱水ヒドラジンと溶媒を除去し、メタノール、エタノール、

ビスフェノールFのグリシジルエーテル類、フェノールホルムアルデヒド樹脂のポリグリシジルエーテル類が挙げられる。

次に実施例及び比較例により二価フェノール類から得られるヒドラジドの合成例を示すとともに、該化合物のエポキシ樹脂の潜在性硬化剤としての有用性について説明する。

実施例1



還流冷却器および攪拌装置を備えた300mlの2口フラスコにカテコール25.9(0.227モル)、アクリロニトリル7.59(1.42モル)およびナトリウムメチラート0.69を加え、攪拌下20時間加熱還流した。反応液を200mlのベンゼンに溶解し、100mlの水で3回洗浄後、ベンゼンおよび過剰のアクリロニトリルを減圧下に留去して

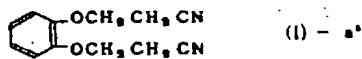
水等の適当な溶媒で再結晶を行うことにより目的とするヒドラジドが得られる。

従来より知られているアジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジドなどの二価基酸ヒドラジドをエポキシ樹脂に所定量配合したものは硬化に150℃以上の温度を必要とする。これに対し、本発明の新規ヒドラジドは上記二価基酸ヒドラジド等に比して低温(120～140℃)で硬化し、硬化物は無色透明で耐水性に優れた強靭なものであり、且つ貯蔵安定性が良好である。

本発明の潜在性硬化剤の配合量はエポキシ樹脂のエポキシ基1当量に対し硬化剤の活性水素当量として0.6～1.5当量、好ましくは0.7～1.2当量の範囲である。

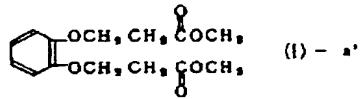
本発明のヒドラジドに適用されるエポキシ樹脂としては1分子中にエポキシ基が1個以上あるもので、周知の種々のものを挙げることができるが例えば、多価フェノールのグリシジルエーテル類、とくにビスフェノールAのグリシジルエーテル類、

高粘稠物液体を得た。この高粘稠物液体にメタノールを50ml加え攪拌、析出した結晶を濾取しメタノール洗浄後、減圧乾燥し、白色粉末で融点120～122℃のカテコールのアクリロニトリルジ付加物(I)-a'を1.12gを得た。



上記に準じた装置を用い、カテコールのアクリロニトリル付加物8.7(0.037モル)に5%含水メタノール30mlと濃硫酸30mlの混合液を加え攪拌下7時間加熱還流した。

反応液に水100mlを加え、結晶化した硫酸アンモニウムを溶解した後、エチルエーテル300mlを加え、反応生成物を抽出したエチルエーテル溶液を5%カセイソーダ水溶液100mlで2回洗浄後100mlの水で3回洗浄した。減圧下にエチルエーテルを留去してカテコールのアクリル酸メチルジ付加物(I)-a'を4.6gを得た。



攪拌装置付 100 ml 8 フロフラスコに得られた付加物(I) - a' 4.5 g (0.028 モル) と抱水ヒドラジン (80 ml 水溶液) 10 g (0.16 モル) にメタノール 50 ml を加え、攪拌下 50 °C で 2 時間反応させた。冷却後、生成した結晶を濾取し、メタノール洗浄後、減圧乾燥して白色針状晶の目的物(I) - a 3.86 g を得た。

分析値を以下に示す。

・融点 145 ~ 146 °C

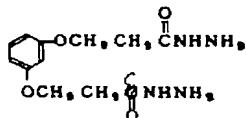
・元素分析値

	C	H	N (%)
測定値	51.27	6.42	19.71
理論値 (C ₁₉ H ₁₆ O ₄ N ₂ として)	51.06	6.38	19.86

・電界脱離マススペクトル

m/e 283 [M + H]⁺

実験例 2



(I) - b の合成

本溶液 (116 ml (1.84 モル) を加え、攪拌下 50 °C で 2 時間反応を行つた。

過剰の抱水ヒドラジン及びメタノールを減圧下に留去し、メタノール洗浄を行い、減圧乾燥して白色粉末の目的物(I) - b 3.61 g を得た。

分析値を以下に示す。

・融点 143 ~ 144 °C

・元素分析値

	C	H	N (%)
測定値	50.91	6.40	19.82
理論値 (C ₁₉ H ₁₆ O ₄ N ₂ として)	51.06	6.38	19.86

・核磁気共鳴スペクトル

δ (DMSO- d_6 / TMS)

2.45 (4 H, t, J = 6 Hz, -CH₂C - , (X2))

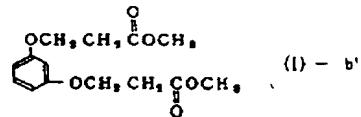
3.1 ~ 3.6 (4 H, br, -NH₂, (X2))

4.08 (4 H, t, J = 6 Hz, -OCH₂CH₂ - , (X2))

6.3 ~ 8.5 (3 H, m, arom)

8.9 ~ 9.1 (2 H, br, -NH₂, (X2))

実験例 1 と同様の装置を用い、レゾルシノール 3.5 g (0.018 モル)、アクリル酸メチル 3.6 g (0.020 モル) および水酸化カリウム 0.7 g を加え、攪拌下 2 時間加熱還流した。反応液に 10 ml 水溶液を 4.5 ml 加えた後、過剰のアクリル酸メチルを減圧下に留去した。次いでエチルエーテルを 100 ml 加え再び溶解させ、不溶物 (塩化カリウム) を濾去した。エチルエーテル溶液を 10 ml カセイソーダ水溶液 100 ml で洗浄後、更に 100 ml の水で 3 回洗浄、エチルエーテルを減圧下に留去してレゾルシノールのアクリル酸メチル付加物(I) - b' 3.34 g を得た (融点 74 ~ 76 °C 白色針状晶)。



得られたレゾルシノールのアクリル酸メチル付加物(I) - b' 3.34 g (0.0165 モル) をメタノール 500 ml に溶解後、抱水ヒドラジン (80 ml)

・電界脱離マススペクトル

m/e 283 [M + H]⁺

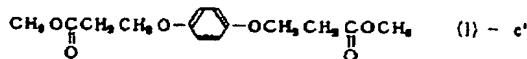
実験例 3



ハイドロキノン 2.5 g (0.0227 モル)、アクリロニトリル 7.6 g (0.142 モル) およびナトリウムメタレート 0.6 g を加え、実験例 1 と同様な操作を行い、ハイドロキノンのアクリロニトリル付加物(I) - c' 3.55 g を得た。



得られたハイドロキノンのアクリロニトリル付加物(I) - c' 3.55 g (0.0163 モル) に 5 ml 合成メタノール 7.0 g と濃硫酸 7.0 g の混合溶液を加え、以下実験例 1 に準じた操作を行い、ハイドロキノンのアクリル酸メチル付加物(I) - c' 2.80 g を得た。



得られたハイドロキノンのアクリル酸メチルジ付加物(I) - c' 1.8.0 ‰ (0.063モル)をメタノール 1.8.0 ml に溶解させ、抱水ヒドラシン (8.0 % 水溶液) 3.2 ‰ (0.512モル) を加え、実施例 1 の反応条件で目的物(I) - c を 1.6.5 ‰ 得た。

分析値を以下に示す。

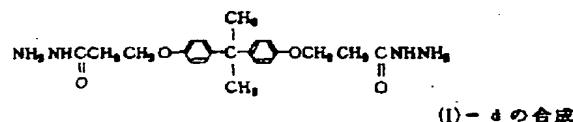
・融点 113 ~ 115 °C

・元素分析値 C H N (‰)
測定値 51.33 6.48 19.63
理論値 (C₁₆H₁₄N₄O₄ として)
51.06 6.88 19.86

・電界脱離マススペクトル

m/e 283 (M + H)⁺

実施例 4



実施例 1 と同様な装置を用い、ビスフェノール A 1.00 g および抱水ヒドラシン (8.0 % 水溶液) 1.6 ml (0.25モル) を攪拌下室温で 5 時間反応させた。過剰の抱水ヒドラシンおよびメタノールを減圧下に留去し、残後にエタノール 5.0 ml を加え、晶析後収取し、更にエタノールで再結晶し、減圧乾燥し、白色粉末として目的物(I) - d 8.26 ‰ を得た。

以上に分析値を示す。

・融点 136 ~ 140 °C

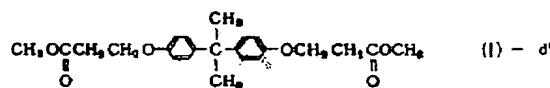
・元素分析値 C H N (‰)
測定値 62.76 6.91 14.11
理論値 (C₁₆H₁₄N₄O₄ として)
62.98 7.05 13.99

・液相色譜スペクトル

δ (DMSO-d₆ / TMS)
1.58 (6H, s, -CH₂-C(=O)-CH₂-)
2.52 (4H, t, J = 6 Hz, -CH₂-C(=O)-(X2))
4.17 (4H, t, J = 6 Hz, -OCH₂-CH₂- (X2))
3.0 ~ 4.6 (4H, br, -NHNNH₂ (X2))

特開昭58-131953(5)

A 4.0 g (0.175モル)、アクリル酸メチル 3.15 ml (3.5モル) にトリトロン B (Benzyltri-methylammonium hydroxide - 10%水溶液) 6.5 ml を加え、攪拌下 4.8時間加熱還流した。室温に冷却したのち、10%塩酸水溶液 7.5 ml を加え過剰のアクリル酸メチルを減圧下に留去した。次いで、酢酸エチル 1.000 ml を加え濃縮残液を溶解させた。酢酸エチル溶液を 10%塩酸水溶液 2.00 ml、純水 2.00 ml、10%カセイソーダ水溶液 2.00 ml と順次洗浄を行い、最後に饱和食塩水 2.00 ml で 2 回洗浄後、酢酸エチルを留去し無色のオイル状物 27.7 g を得た。このオイル状物質をトルエン-酢酸エチル混合溶媒を用いてカラム精製し、ビスフェノール A のアクリル酸メチルジ付加物(I) - d' 1.0.6 ‰ を得た。



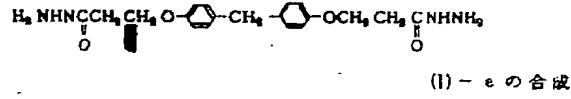
得られたビスフェノール A のアクリル酸メチルジ付加物(I) - d' 1.0.0 ‰ (0.026モル) とメタ

6.82 (4H, d, J = 9 Hz, arom)
7.13 (4H, d, J = 9 Hz, arom)
8.9 ~ 9.2 (2H, br, -NHNNH₂ (X2))

・電界脱離マススペクトル

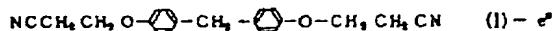
m/e 401 (M + H)⁺

実施例 5

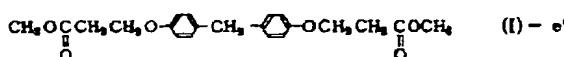


電磁式搅拌装置付オートクレーブにビスフェノール F 4.0 g (0.2モル)、アクリロニトリル 27.6 g (0.62モル) およびナトリウムメチラート 0.5 g を加え、密閉装置換換操作下、130 ~ 140 °C にて 6 時間反応を行つた。反応液を冷却後ベンゼン 3.0 ml に溶解させ、5%カセイソーダ水溶液 2.00 ml、水 3.00 ml で順次洗浄を行い、ベンゼン層を濃縮した。濃縮液にメタノール 1.00 ml を加え晶析、収取し減圧乾燥して、ビスフェノール F のアクリロニトリルジ付加物(I) - e' 1.0.0 ‰ を得た。

6.0 g フを得た(融点 100 ~ 102°C)。



実験例1と同様の装置を用い、得られた付加物(I)-e' 6.0 g (0.0237モル)に5%含水メタノール50 mlと濃硫酸30 mlの混合溶媒を加え、攪拌下6時間加熱還流を行った。反応液にトルエン300 mlを加え、水200 ml、5%カセイソーダ水溶液100 ml、水300 mlの順で洗浄を行い、減圧乾燥し、5.65 g の白色固体物(I)-b'を得た。



得られた化合物(I)-e' 5.65 g (0.015モル)をメタノール50 mlに溶解し、これに縮水ビドラジン(80%水溶液)8.8 g (0.141モル)を加え攪拌下50°Cで2時間反応させた(反応開始後約10分で結晶が析出した)。結晶を擷取し、メタノール洗浄を行い、減圧乾燥し、白色粉末の目的物(I)-e' 4.16 gを得た。

以下に白色粉末の分析値を示す。

○融点 182 ~ 183°C

180分硬化させて得た硬化物を肉眼観察した。

3. 耐水性の評価

直径25 mmの型枠に試料1 gを流し込み160°Cで60分加熱後、更に160°Cで180分加熱硬化させた。この硬化物を型枠から取り出し、40°Cの恒温槽50°Cに100時間浸せきさせた後の重量変化を測定した。

4. 貯蔵安定性

40°Cの恒温槽に試料を入れ、流动性のなくなるまでの日数を測定した。

得られた結果を表2~6に示す。

○元素分析値

	C	H	N	(%)
測定値	81.48	8.53	14.87	
理論値 (C ₁₉ H ₂₁ N ₄ O ₄ として)	81.29	8.45	15.05	

○電界脱離マススペクトル

m/e 819 (M+H)⁺

実験例6

第1表の配合割合にて硬化性、耐水性及び貯蔵安定性を評価した。

1. 評価用試料の作成方法

第1表の配合割合にて各材料を真空攪拌機(㈱石川工器製)により減圧下脱泡配合を行った。

2. 硬化性の評価

2-1. 硬化温度

ゼオローブンを用い、60分以内で硬化する温度を測定した。

2-2. 硬化物の外観

160°Cで60分加熱後、更に160°Cで

第1表

配合%	1	2	3	4	5	6	7	8
ニピコート826(※1)	100	100	100	100	100	100	100	100
本合成物(I)-a	37							
※ b		37						
※ c			37					
※ d				52				
※ e					49			
比較アクリル酸ジドラジド							23	
イソフタル酸ジドラジド								26
ジシアニジアミド								8

※1) シエル化学製、エポキシ当量 175 ~ 210 のビスフェノールAジクリシンジルエーテル型液状エポキシ樹脂

表3 硬化物の外観

表2 硬化温度

	配合番	硬化温度
本発明	1	120 ℃
	2	120
	3	140
	4	120
	5	140
	6	160
比較例	7	160
	8	180

	配合番	硬化物の外観
本発明	1	無色透明で強靭な硬化物
	2	〃
	3	〃
	4	〃
	5	〃
比較例	6	やや不透明な硬化物
	7	白色不透明な硬化物
	8	白色不透明なゲル化物

表4 耐水性

	配合番	吸水率
本発明	1	+ 1.8 ml/g
	2	1.7
	3	1.6
	4	1.6
	5	1.8
	6	2.0
比較例	7	1.8
	8	硬化不十分な為測定不能

表5 貯藏安定性

	配合番	40℃保存経時
本発明	1	4週間以上
	2	〃
	3	〃
	4	〃
	5	〃
比較例	6	〃
	7	〃
	8	(一部分崩)

以上表2～5の結果より本発明のヒドラジド類は貯藏安定性、耐水性も良好であり、特に硬化性は公知の潜在性硬化剤よりはるかに優れ、且つ、硬化物も透明で強靭なものであることが理解されよう。

手 説 補 正 書

特開昭58-131953(8)

昭和57年6月13日

特許庁長官 島 田 春 樹 殿

1 事件の表示 特願昭57-12891号

2 発明の名称 新規なヒドラジド及びその化合物からなるエポキシ樹脂用潜在性硬化剤

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都中央区京橋一丁目5番8号

名 称 (006) 味の素株式会社

代 表 者 取締役社長 歌 田 勝 弘

4 補正命令の日付 目 発

5 補正により増加する発明の数 なし

6 補正の対象 明細書の特許請求の範囲の欄並びに発明の詳細な説明の欄

7 補正の内容

(1) 明細書、第1頁～第2頁に記載の特許請求の範囲を別紙の通りに訂正します。

(2) 同書、第5頁2行目に記載の「ハイドロキノン」を「ハイドロキノン」と訂正します。

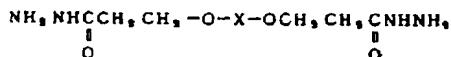
(3) 同書、第5頁下より6～6行目に記載の「二価フェノール類1モルを」を「二価フェノール類1モルと」と訂正します。

(4) 同書、第25頁表4中、2行目に記載の「wt%」を「wt%」と訂正します。

以 上

特許請求の範囲

「(1) 一般式



(但し、Xは二価フェノールから2個の水酸基を除いた残基、 $\text{---}\text{O---CH}_2\text{---O---}$ 又は $\text{---}\text{O---C---O---}$ を示す)

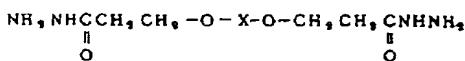
で表わされるヒドラジド。

(2) Xがカテコール、レゾルシノール及びハイドロキノンから選ばれた二価フェノールから導かれた残基であるところの特許請求の範囲(i)項記載のヒドラジド。

(3) Xが $\text{---}\text{O---CH}_2\text{---O---}$ 基であるところの特許請求の範囲(i)項記載のヒドラジド。

(4) Xが $\text{---}\text{O---C---O---}$ 基であるところの特許請求の範囲(i)項記載のヒドラジド。

(6) 一般式



(但し、Xは二価フェノールから2個の水酸基を除いた残基、 $\text{---}\text{O---CH}_2\text{---O---}$ 又は $\text{---}\text{O---C---O---}$ を示す)

で表わされるヒドラジドからなるエポキシ樹脂用潜在性硬化剤。」